

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-313319

(43)Date of publication of application : 25.10.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/64

H01M 4/70

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-110149

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 09.04.2001

(72)Inventor : FUJIMOTO HIROYUKI

MITA HIROKO

OKAMOTO TAKASHI

FUJIWARA TOYOKI

IYORI MASAHIRO

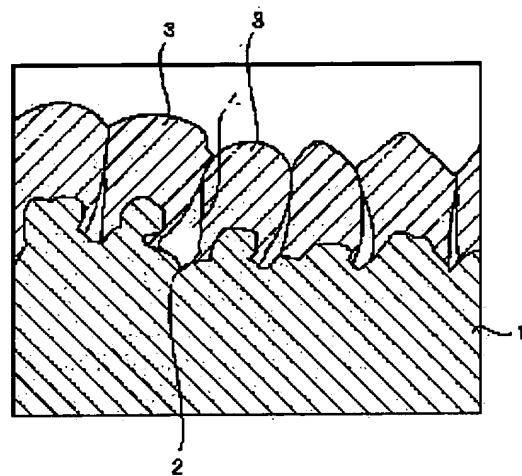
JINNO MARUO

## (54) ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode for a lithium secondary battery having high electric charging and discharging capacity, excellent electric charging and discharging cyclic characteristics and small deformation of wrinkling, etc., due to electric charging and discharging.

SOLUTION: This electrode for a lithium secondary battery formed by accumulating a thin film made of an active material such as silicon 3 to store and discharge lithium on a current collector 1 constitutes its characteristic feature of forming irregularities on a surface of the current collector and forming cavities 4 the width of which becomes larger toward trough parts 2 of the irregularities of the surface of the current collector in the thickness direction of the thin film.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-313319  
(P2002-313319A)

(43) 公開日 平成14年10月25日 (2002. 10. 25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ナ-71-1 <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 1 7
4/64		4/64	A 5 H 0 2 9
4/70		4/70	A 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-110149 (P2001-110149)

(22) 出願日 平成13年4月9日 (2001. 4. 9)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 藤本 洋行

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 三田 寛子

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 100095382

弁理士 目次 誠 (外1名)

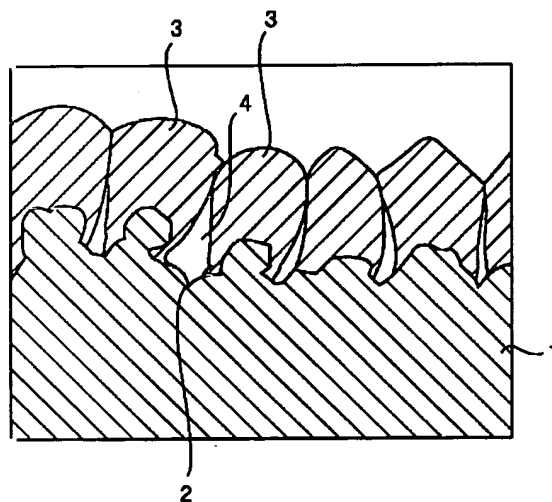
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電極及びリチウム二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 充放電容量が高く、充放電サイクル特性に優れ、かつ充放電によるしわなどの変形が小さいリチウム二次電池用電極を得る。

【解決手段】 リチウムを吸蔵・放出するシリコン3などの活物質からなる薄膜が集電体1上に堆積して形成されたリチウム二次電池用電極であり、集電体の表面に凹凸が形成されており、薄膜の厚み方向において集電体の表面の凹凸の谷部2に向かうにつれて幅が広がる空隙4が形成されていることを特徴としている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを吸蔵・放出する活物質からなる薄膜が集電体上に堆積して形成されているリチウム二次電池用電極であって、前記集電体の表面に凹凸が形成されており、前記薄膜の厚み方向において前記集電体表面の凹凸の谷部に向かうにつれて幅が広がる空隙が形成されていることを特徴とするリチウム二次電池用電極。

【請求項2】 前記空隙が前記薄膜堆積直後の状態で形成されていることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項3】 前記空隙の幅が、最も広い箇所において10 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項4】 前記空隙が、前記集電体表面の前記谷部の上方において該谷部に沿って網目状に連なって形成されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項5】 前記集電体が、粗面化された金属箔の上に、金属粒子を付着させた金属箔であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項6】 前記金属粒子が、粗面化された金属箔の凹凸における凸部に付着していることを特徴とする請求項5に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項7】 前記金属粒子が、電解析出法によって付着していることを特徴とする請求項5または6に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項8】 前記金属粒子が銅であることを特徴とする請求項5～7のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項9】 前記金属箔が、銅、ニッケル、ステンレス、燐青銅または丹銅であることを特徴とする請求項5～8のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項10】 前記薄膜が、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、溶射法、またはめっき法により形成された薄膜であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項11】 前記薄膜が非晶質シリコン薄膜であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項12】 前記薄膜に前記集電体の成分が拡散していることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項13】 拡散した前記集電体の成分が前記薄膜中において前記薄膜成分と金属間化合物を形成せずに固溶体を形成していることを特徴とする請求項12に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項14】 請求項1～13のいずれか1項に記載の電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備える

ことを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池用電極及びこれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、研究開発が盛んに行われているリチウム二次電池は、用いられる電極により充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。このことから、電極に用いる活物質を改善することにより、電池特性の向上が図られている。

【0003】負極活物質としてリチウム金属を用いると、重量当たり及び体積当たりともに高いエネルギー密度の電池を構成することができ、充電時にリチウムがデンドライト状に析出し、内部短絡を引き起こすという問題があった。

【0004】これに対し、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などを電極として用いるリチウム二次電池が報告されている(Solid State Ionics, 113-115, p57(1998))。これらのうち、特にシリコンは理論容量が大きく、高い容量を示す電池用負極として有望であり、これを負極とする種々の二次電池が提案されている(特開平10-255768号公報)。しかしながら、この種の合金負極は、電極活物質である合金自体が充放電により微粉化し集電特性が悪化することから、十分なサイクル特性は得られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本出願人は、シリコン等を電極活物質とし、良好な充放電サイクル特性を示すリチウム二次電池用電極として、CVD法またはスパッタリング法などの薄膜形成方法により、集電体上に微結晶薄膜または非晶質薄膜を形成したリチウム二次電池用電極を提案している(特願平11-301646号など)。

【0006】このようなリチウム二次電池用電極においては、集電体の成分が活物質薄膜に拡散することにより、集電体と活物質薄膜との密着性が保たれ、充放電サイクル特性が向上することがわかっている。

【0007】しかしながら、このようなリチウム二次電池用電極においては、活物質薄膜と集電体との密着性が良好であるため、充放電によって活物質が膨張・収縮し、これに伴い集電体が延びることによってしわなどの変形が電極に発生する場合があった。特に銅箔などの延性に富んだ金属箔を集電体として用いた場合、電極の変形の度合いが大きくなる。電極が変形すると、これを収納する電池内において体積が増加するため、電池の体積当りのエネルギー密度が低下し、問題となる。

【0008】本発明の目的は、充放電容量が高く、充放

電サイクル特性に優れ、かつ充放電によるしわなどの変形が小さいリチウム二次電池用電極及びこれを用いたリチウム二次電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池用電極は、リチウムを吸蔵・放出する活物質からなる薄膜が集電体上に堆積して形成されているリチウム二次電池用電極であり、集電体の表面に凹凸が形成されており、上記薄膜の厚み方向において集電体表面の凹凸の谷部に向かうにつれて幅が広がる空隙が形成されていることを特徴としている。

【0010】本発明のリチウム二次電池用電極においては、活物質からなる薄膜の厚み方向において集電体表面に凹凸の谷部に向かうにつれて幅が広がる空隙が形成されている。この空隙は、薄膜の厚み方向において、薄膜の上方に通じる空隙であってもよいし、薄膜の上方で閉じている空隙であってもよい。本発明においては、集電体表面の凹凸の谷部に向かうにつれて幅が広がる空隙が形成されているので、集電体表面の近傍において幅の広い空隙が形成されている。従って、充放電反応により、薄膜がリチウムを吸蔵・放出して、薄膜の体積が膨張・収縮する際、この集電体近傍の空隙が、活物質の体積の膨張・収縮の変化を吸収することができ、活物質の体積の膨張・収縮による集電体への応力を小さくすることができる。従って、充放電によって集電体にしわなどの変形が生じるのを抑制することができる。

【0011】上記の空隙は、充放電による活物質の体積膨張及び収縮による応力を緩和するものであるので、充放電の前にすでに薄膜に形成されていることが好ましい。従って、上記空隙は、薄膜堆積直後の状態で形成されていることが好ましい。

【0012】上記の空隙の幅は、集電体表面の凹凸の大きさ等により変化するものであるが、最も広い箇所において $10\mu\text{m}$ 以下の幅であることが好ましい。上記の空隙は、集電体表面の凹凸の谷部の上方に形成されるものである。一般には、集電体表面の谷部に沿って連なるように形成される。集電体表面の凹凸の谷部は、一般に集電体表面において網目状に連なって存在しているので、上記空隙は、一般に集電体表面の凹凸の谷部に沿って網目状に連なって形成される。

【0013】上記のような空隙を有する活物質薄膜は、例えば、集電体として、粗面化された金属箔の上に金属粒子を付着させた金属箔を用い、この金属箔の上に薄膜を堆積して形成することにより得ることができる。金属粒子は、粗面化された金属箔の凹凸における凸部に付着していることが好ましい。金属粒子を凸部に付着させることにより、付着した金属粒子の下方に空隙を形成し易くなるからである。

【0014】金属粒子を付着させる方法としては、溶液中において電解により金属粒子を析出させる電解析出法

が好ましく用いられる。このような電解析出法により析出させることにより、析出した金属粒子を金属箔に対し強く接着させることができ、また面方向において均一に金属粒子を付着させることができる。しかしながら、金属粒子の付着は、この電解析出法に限定されるものではなく、他の方法により金属粒子を付着させてもよい。

【0015】粗面化された金属箔の表面粗さ $R_a$ は、 $0.01\sim 2\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。また、金属粒子を付着させた後の表面粗さ $R_a$ は、 $0.2\sim 2.2\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。表面粗さ $R_a$ は、日本工業規格(JIS B 0601-1994)に定められており、例えば表面粗さ計等により測定することができる。

【0016】本発明において活物質として用いられる材料は、リチウムを吸蔵・放出することができるものであれば、特に限定されるものではないが、リチウムと合金化することによりリチウムを吸蔵する材料が好ましく用いられる。このような材料としては、シリコン、ゲルマニウム、錫、鉛、亜鉛、マグネシウム、ナトリウム、アルミニウム、カリウム、インジウム及びこれらの合金などが挙げられる。これらの中でも、特にシリコンは理論容量が高いことから好ましく用いられる。シリコンとしては、非晶質シリコンまたは微結晶シリコンが好ましく用いられる。

【0017】本発明において、活物質薄膜を堆積させる方法としては、気相または液相から、集電体の基板上に、原子またはイオンを移動し堆積するような方法が好ましく用いられ、具体的には、CVD法、スパッタリング法、蒸着法、溶射法、またはめっき法などが挙げられる。

【0018】本発明において用いられる集電体は、リチウムと合金化しない金属から形成されていることが好ましく、このような材料としては、銅、銅を含む合金、ニッケル、ステンレスなどが挙げられる。

【0019】集電体として、上記のように、粗面化した金属箔の上に金属粒子を付着させた金属箔を用いる場合、金属箔としては、銅、銅を含む合金、ニッケル、ステンレスなどの金属箔が挙げられる。銅を含む合金としては、磷青銅及び丹銅などが挙げられる。また、シリコンなどの活物質がリチウムを吸蔵・放出する電位のよう、単な電位において安定であるその他の金属及び合金を用いることができる。

【0020】また、金属箔に付着させる金属粒子としては、同様に単な電位で安定な金属粒子が好ましい。このような安定性の観点及び電解析出法で析出可能であるという観点からは、金属粒子として銅が好ましく用いられる。

【0021】また、本発明においては、活物質薄膜中に、集電体の成分が拡散していることが好ましい。例えば、活物質薄膜としてシリコン薄膜を用い、集電体とし

て銅を含む集電体を用いる場合、シリコン薄膜中に銅が拡散していることが好ましい。このような集電体成分の拡散は、加熱により促進することができる。従って、薄膜形成の際の基板温度を高めたり、あるいは薄膜形成後熱処理することにより、集電体成分の拡散を高めることができる。

【0022】活物質としてシリコンなどを用いる場合、集電体の成分は、薄膜中において、薄膜成分と金属間化合物を形成せずに固溶体を形成していることが好ましい。薄膜成分がシリコンであり、集電体成分が銅である場合、薄膜中においてはシリコンと銅の金属間化合物が形成されずに、銅とシリコンの固溶体が形成されていることが好ましい。一般に、集電体成分が過剰に拡散すると、金属間化合物が形成され易い。従って、例えば、薄膜形成後高い温度で熱処理すると、金属間化合物が形成される場合がある。ここで、金属間化合物とは、金属同士が特定の比率で化合した特定の結晶構造を有する化合物をいう。

【0023】活物質薄膜に集電体成分が拡散することにより、薄膜の集電体に対する密着性を高めることができ、充放電サイクル特性を向上させることができる。本発明における活物質薄膜は、充放電反応により、薄膜の厚み方向に切れ目が形成され、薄膜が柱状に分離されてもよい。本発明においては、すでに活物質薄膜に、集電体表面の凹凸の谷部に向かうにつれて幅が広がる空隙が形成されているが、この空隙が薄膜の厚み方向の上方において閉じている場合には、充放電反応によりこの部分に切れ目が形成され薄膜が柱状に分離されてもよい。このようにして新たに形成された空隙により、充放電反応による活物質薄膜の体積の膨張・収縮をさらに良好に吸収することができ、これによる応力を薄膜全体で緩和することができるので、活物質薄膜の集電体からの剥離をさらに抑制し、集電体への密着性を保つことができる。

【0024】また、本発明における薄膜は、複数の層を積層して形成されていてもよい。積層された各層においては、組成、結晶性、上記元素や不純物の濃度等が異なってもよい。また、薄膜の厚み方向に傾斜構造を有するものであってもよい。例えば、組成、結晶性、上記元素や不純物の濃度等を厚み方向に変化させた傾斜構造とすることができる。

【0025】また、本発明における薄膜には、予めリチウムが吸蔵または添加されていてもよい。リチウムは、薄膜を形成する際に添加してもよい。すなわち、リチウムを含有する薄膜を形成することにより、薄膜にリチウムを添加してもよい。また、薄膜を形成した後に、薄膜にリチウムを吸蔵または添加させてもよい。薄膜にリチウムを吸蔵または添加させる方法としては、電気化学的にリチウムを吸蔵または添加させる方法が挙げられる。

【0026】また、本発明の薄膜の厚みは特に限定され

るものではないが、例えば20 $\mu\text{m}$ 以下の厚みとすることができる。また、高い充放電容量を得るためには、厚みは1 $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

【0027】本発明のリチウム二次電池は、上記本発明の電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えることを特徴としている。本発明のリチウム二次電池に用いる電解質の溶媒は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒や、 $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、酢酸メチル等の鎖状エステル等との混合溶媒も例示される。また、電解質の溶質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ など及びそれらの混合物が例示される。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンなどのポリマー電解質に電解液を含浸したゲル状ポリマー電解質や、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}$ などの無機固体電解質が例示される。本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶質としてのLi化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

【0028】本発明のリチウム二次電池の正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 $\text{MnO}_2$ などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0030】(集電体基板の準備) 基板である集電体として、3種類の基板a～基板cを用意した。基板aは、電解法により作製された銅箔である電解銅箔(表面粗さ $R_a=0.72\mu\text{m}$ )の上に、電解析出法により銅粒子を付着させたものである。電解析出法による銅粒子の付着は、上記電解銅箔を陰極とし、硫酸銅めっき浴中で3A/dm<sup>2</sup>の電流値で電解することにより行なった。

【0031】基板bは、圧延銅箔（表面粗さRa=0.07 $\mu$ m）の上に、上記の基板aの場合と同様にして電解析出法により銅粒子を付着させたものである。基板cは、上記基板aに用いた電解銅箔と同じ表面形状、表面粗さを有する電解銅箔を用いた。

【0032】基板a～基板cの表面粗さRa、表面粗さRy、マイクロメーターにより測定した厚み、及び引張り強度を表1に示す。

【0033】

【表1】

	基板 a (実施例 1)	基板 b (比較例 1)	基板 c (比較例 2)
表面粗さ Ra ( $\mu$ m)	1. 11	0. 50	0. 72
表面粗さ Ry ( $\mu$ m)	5. 99	3. 04	4. 10
マイクロメーター厚み ( $\mu$ m)	26	26	21
引張り強度 (N/mm <sup>2</sup> )	190～200	270～290	220～230

【0034】図5は、基板a～基板cを模式的に示す断面図である。図5（a）は基板aを示しており、図5（b）は基板bを示しており、図5（c）は基板cを示している。

【0035】図5（a）に示すように、基板aにおいては、電解銅箔11の凹凸を有する表面の凸部に銅粒子12が付着している。銅箔11の表面の凹凸の凸部に銅粒子12が付着するのは、銅箔表面の凸部に電解が集中し易いため、この部分で銅が析出し銅粒子12となって付着するからであると思われる。

【0036】図5（b）に示すように、基板bにおいては、比較的平滑な表面を有する圧延銅箔13の表面上に銅粒子12が付着している。基板cは、図5（c）に示すように、その表面に凹凸が形成された電解銅箔11である。なお、電解銅箔11の表面の凸部は、略円錐形状を有している。

【0037】（電極の作製）上記の3種類の基板a～基板cの粗面の上に、RFスパッタリング法によりシリコン薄膜を堆積して形成し電極を作製した。

【0038】スパッタリングの条件は、スパッタガス（アルゴンガス）流量：100sccm、基板温度：室温（加熱なし）、反応圧力：1.0 $\times$ 10<sup>-3</sup>Torr、高周波電力：350Wの条件とした。シリコン薄膜は、その厚みが約5 $\mu$ mとなるまで堆積させた。

【0039】得られたシリコン薄膜について、ラマン分光分析を行ったところ、480cm<sup>-1</sup>近傍のピークは検出されたが、520cm<sup>-1</sup>近傍のピークは検出されなかった。このことから、得られたシリコン薄膜は、非晶質シリコン薄膜であることが確認された。

【0040】基板a上にシリコン薄膜を形成した電極を実施例1とし、基板b上にシリコン薄膜を形成した電極を比較例1とし、基板c上にシリコン薄膜を形成した電極を比較例2とした。

【0041】実施例1及び比較例1～2の電極について、走査型電子顕微鏡で観察した。図1は実施例1の電極、図2は比較例1の電極、図3は比較例2の電極をそ

れぞれ示す走査型電子顕微鏡写真である。倍率は、いずれも5000倍である。

【0042】図1～図3において、下方の明るい部分が基板の銅箔である。銅箔上のやや暗い部分がシリコン薄膜である。シリコン薄膜の上の部分は、サンプルを包埋した樹脂である。

【0043】図1から明らかなように、銅箔である基板の表面には凹凸が形成されており、凸部の先端が丸く膨らんでいる。これは凸部の先端に銅粒子が付着しているためである。

【0044】図4は、図1に示す写真を模式的に示す断面図である。図4に示すように、集電体である銅箔1の表面には凹凸が形成されており、シリコン薄膜3はこの凹凸の上に堆積して形成されているので、集電体1の表面形状に沿った凹凸を有している。また、集電体1の凹凸の谷部2の上方には、空隙4が形成されている。図4における空隙4は、図1において暗い部分となって示されている。空隙4は、谷部4に向かうにつれて幅が広くなるような形状を有している。言い換えれば、空隙4は、シリコン薄膜3の表面に向かうにつれて幅が狭くなるような形状を有している。空隙4は、上方に向かうにつれてその幅が狭くなり、隣接するシリコン薄膜3同士が連なり空隙が閉じている部分が認められる。また、場所によっては空隙4が上方まで連なっている部分も認められる。

【0045】図2に示す比較例1の電極では、集電体の表面に銅粒子が付着しており、この銅粒子の付着により表面に細かな凹凸が形成されている。この上に堆積されたシリコン薄膜は、この凹凸に沿うように形成されている。シリコン薄膜の表面には、集電体表面の凹凸ほど細かな凹凸ではないが、大きなうねりとしての凹凸が形成されている。図2に示す比較例1の電極では、図1に示すシリコン薄膜中の空隙のような大きな空隙は認められない。

【0046】図3に示すように、比較例2の電極では、電解銅箔の表面の凹凸に沿うようにシリコン薄膜が形成

されており、シリコン薄膜の表面には、電解銅箔の表面の凹凸に対応した凹凸が形成されている。図3に示すように、シリコン薄膜中には、図1に示すシリコン薄膜のような大きな空隙は認められない。

【0047】実施例1及び比較例1～2の電極を2cm×2cmの大きさに切り出し、ニッケルからなるリード線を取り付けた後、110℃2時間真空下で乾燥して、ビーカーセルに用いる作用極を作製した。

【0048】(電解液の作製) エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比3:7で混合した溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1モル/リットル溶解して電解液を作製した。

【0049】(ビーカーセルの作製) 上記の実施例1及び比較例1～2の作用極を用いて、図6に示すような三電極式のビーカーセルを作製した。図6に示すように、ビーカーセルは、容器21内に入れられた電解液22に、対極23、作用極24、及び参照極25を浸漬することにより構成されている。電解液22としては、上記電解液を用い、対極23及び参照極25としてはリチウム金属を用いた。

【0050】(充放電特性の評価) 作製したビーカーセルを、4mAの定電流で、作用極の電位が0(V vs.  $\text{Li/Li}^+$ )に達するまで充電した後、4mAの定電流で、作用極の電位が2(V vs.  $\text{Li/Li}^+$ )に達するまで放電し、単位面積当りの放電容量及び初期サイクルにおける充放電効率を評価した。なお、ここでは、作用極の還元を充電とし、作用極の酸化を放電としている。

【0051】初期サイクルの充放電効率は、以下の式により算出されるものである。(初期充放電効率)=(初期の放電容量)÷(初期の充電容量)×100 実施例1及び比較例1～2の電極を用いたビーカーセルにおける初期放電容量及び初期充放電効率を表2に示す。

【0052】

【表2】

	初期放電容量 (mAh/cm <sup>2</sup> )	初期充放電効率 (%)
実施例1	3.89	94.8
比較例1	3.36	94.1
比較例2	3.74	94.7

【0053】表2から明らかなように、実施例1の電極を用いた場合、比較例1及び2の電極と同様に、高い初期放電容量が得られており、また良好な初期充放電効率が得られている。

【0054】(電極厚みの評価) 上記の充放電試験後の電極の厚みを、マイクロメーターを用いて測定した。電極の中央部及び四隅の合計5点の厚みをマイクロメーターで測定し、その平均値を充放電試験後の厚みとした。表3に測定結果を示す。

【0055】

【表3】

	充放電試験後の厚み (μm)
実施例1	39
比較例1	201
比較例2	162

【0056】表3から明らかなように、実施例1の電極は、比較例1及び比較例2の電極に比べ、充放電試験後の厚みが著しく小さな値となっている。これは、比較例1及び2の電極においては、充放電により集電体にしわなどの変形が生じ、厚みが増加したものと考えられる。これに対し、実施例1の電極では、充放電においてもしわなどの変形が集電体にほとんど生じないため、充放電試験後においても厚みがそれほど増加しなかったものと考えられる。

【0057】実際に、肉眼での観察においても、比較例1及び2の電極では、多数のしわが集電体において観測されるのに対し、実施例1の電極では集電体にしわなどの変形がほとんど観察されなかった。

【0058】以上のことから、実施例1の電極においては、図1及び図4に示すように、集電体表面の凹凸の谷部の近傍において空隙が形成されており、この空隙の存在により充放電における活物質の膨張・収縮の体積変化を吸収することができるので、集電体に対し活物質の膨張・収縮による応力がかかるのを抑制することができ、集電体にしわなどの変形が発生しないものと思われる。従って、本発明に従うリチウム二次電池用電極を用いることにより、充放電によるしわなどの変形を抑制することができる。

【0059】(リチウム二次電池の作製) 上記の実施例1の電極を負極として用い、正極にコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )を用いたリチウム二次電池を作製した。電極面積は2cm×2cmとし、電解液としてはエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの等体積混合溶媒に1モル/リットルの $\text{LiPF}_6$ を溶解したものをを用いた。充電電圧を4.2Vとし、放電電圧を2.75Vとし、充放電電流値2.8mAで充放電した結果、平均電圧3.45Vで、約13mAhの放電容量が得られた。また、このリチウム二次電池においても、電極にしわなどの変形の発生は認められなかった。

【0060】

【発明の効果】本発明によれば、充放電容量が高く、充放電サイクル特性に優れ、かつ充放電によるしわなどの変形が小さいリチウム二次電池用電極とすることができる。従って、電極の変形に基づく、体積当りのエネルギー密度の低下を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従う実施例のリチウム二次電池用電極の断面を示す走査型電子顕微鏡写真(倍率5000



倍)。

【図2】比較例のリチウム二次電池用電極の断面を示す走査型電子顕微鏡写真(倍率5000倍)。

【図3】比較例のリチウム二次電池用電極の断面を示す走査型電子顕微鏡写真(倍率5000倍)。

【図4】図1に示す走査型電子顕微鏡写真の模式的断面図。

【図5】実施例及び比較例の集電体基板の形状を示す模式的断面図。

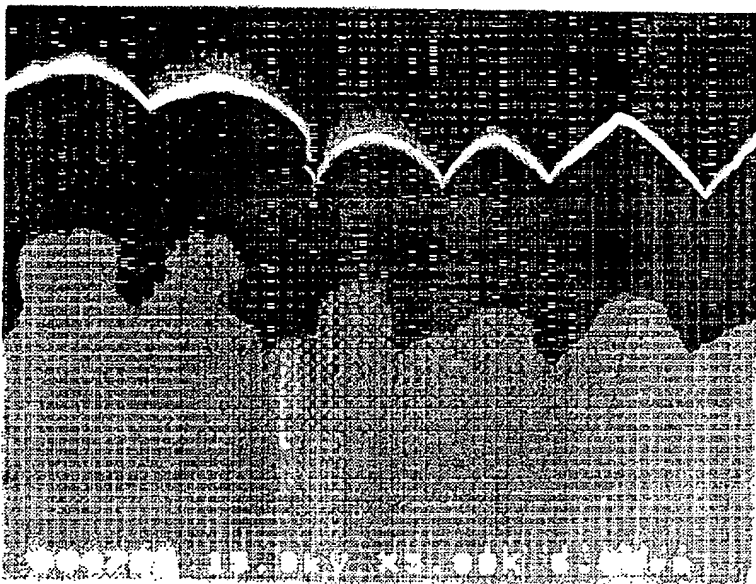
【図6】本発明に従う実施例において作製したピーカー

セルを示す模式的断面図。

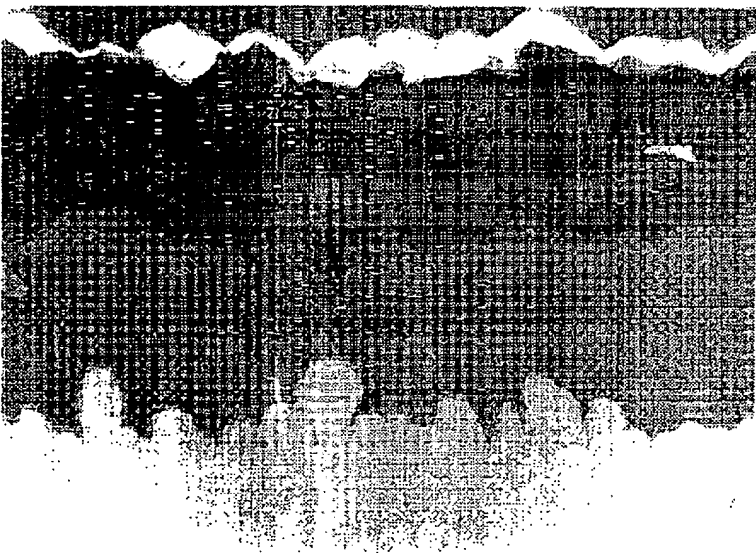
【符号の説明】

- 1…集電体
- 2…集電体表面の凹凸の谷部
- 3…シリコン薄膜
- 4…空隙
- 11…電解銅箔
- 12…金属粒子
- 13…圧延銅箔

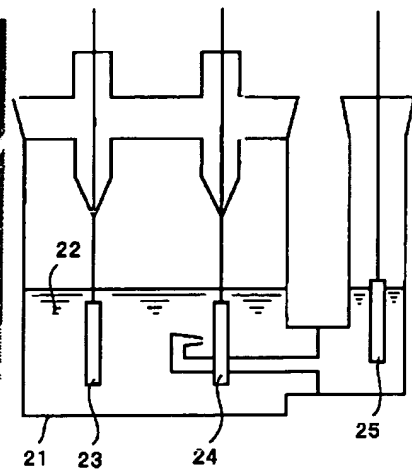
【図1】



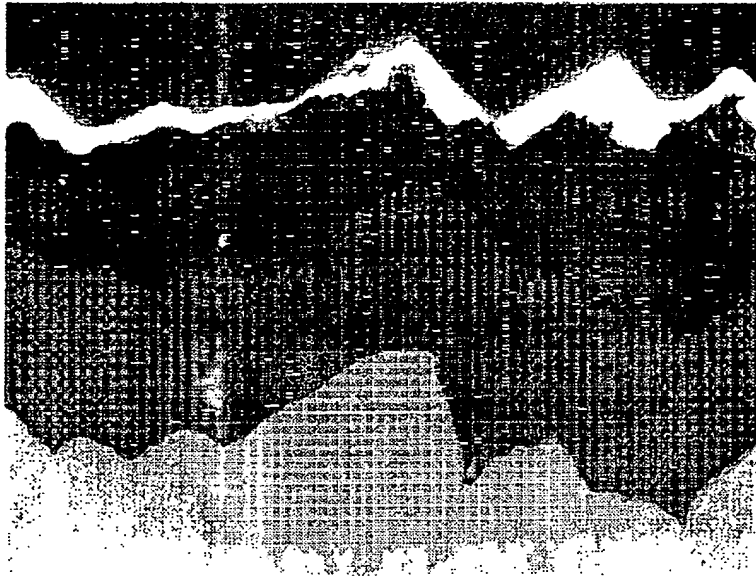
【図2】



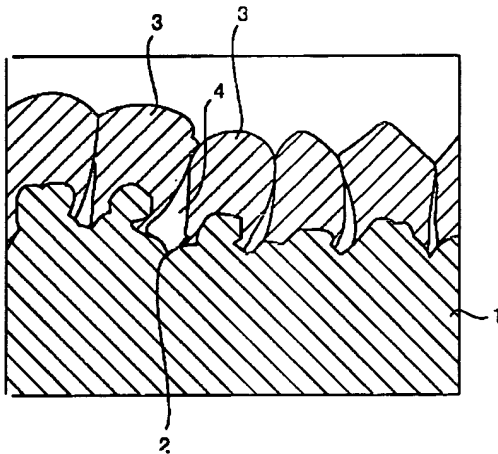
【図6】



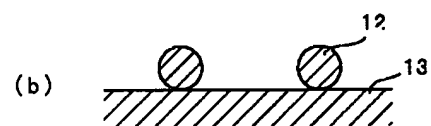
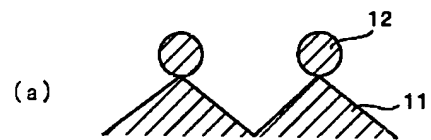
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 岡本 崇  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 藤原 豊樹  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

(72)発明者 井寄 将博  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内  
(72)発明者 神野 丸男  
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H017 AA03 AS02 CC01 CC25 DD05  
EE01 EE04 EE09 HH03  
5H029 AJ03 AJ05 AK02 AK03 AL11  
AM03 AM04 AM05 AM07 AM16  
CJ11 CJ24 CJ25 DJ07 DJ12  
DJ18 EJ01 EJ03 HJ04  
5H050 AA07 AA08 BA17 CA05 CA07  
CB11 DA07 FA08 FA12 FA15  
FA18 GA11 GA24 GA25 HA04